Über Tritolylcarbinol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Arthur Mothwurf

Mannheim.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1904.

Über Tritolylcarbinol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Arthur Mothwurf

Mannheim.

AGAD
LAND.BAT.
BIBL

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1904.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0082

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer ausgeführt und ich danke ihm für vielfache und reiche Anregung, die ich im Verlauf meiner Studien von ihm erhalten habe.

Theoretischer Teil.

Die ersten künstlichen organischen Farbstoffe, welche eine technische Verwendung fanden, wurden durch Oxydation des Anilinöls dargestellt. Unter ihnen war es namentlich ein Fuchsin genannter roter Farbstoff, dem die ganze Aufmerksamkeit langer Jahre gewidmet war, ohne dafs man die Aufklärung seiner Konstitution mit Erfolg in Angriff genommen hätten. Seine wissenschaftliche Geschichte beginnt erst mit den Untersuchungen A. W. Hofmanns. Dieser erkannte ihn als das salzsaure Salz einer Base, welche er Rosanilin nannte, und wies nach, dafs seine Entstehung durch die Anwesenheit von Toluidin in dem Anilinöle bedingt ist.

Während sich in der folgenden Zeit immer wieder neue, wichtige Beziehungen desselben zu wertvollen Farbstoffen ergaben, machte die Erforschung der dadurch als ihre Muttersubstanz gekennzeichneten Verbindung keine wesentlichen Fortschritte. Sie fand erst, nachdem sie 20 Jahre lang einem technisch so wichtigen Produkte fremd gegenüber gestanden war, durch die Arbeiten von E. und O. Fischer[1]) einen befriedigenden Abschlufs.

In ihren bekannten Untersuchungen kennzeichneten diese beiden Forscher die den Farbstoffen zugrunde liegenden Basen als Derivate des Triphenylmethans, welche drei Amidgruppen in Parastellung zum Methankohlenstoffatome enthalten.

Nachdem so die Struktur der Basen der Rosanilingruppe aufgeklärt war, galt es noch die Frage zu lösen, wie man sich die Bildung der als Farbstoffe bekannten Salze dieser Gruppe, welche unter Wasseraustritt erfolgt, vorzustellen hat. E. und O. Fischer haben den Gedanken ausgesprochen, dafs bei der Salzbildung in einem der drei Benzolkerne, ähnlich wie in dem Moleküle des einfachen Chinons, eine anhydridartige Bindung zwischen dem paraständigen Atome und

1) A. 194, 242.

dem Methankohlenstoffatome stattfinde — ein Gedanke, der durch folgendes Formelbild veranschaulicht wird.

Diese Annahme gab von den beobachteten Erscheinungen eine befriedigende Erklärung, und trotz hin und wieder dagegen geäufserter Bedenken [1]), war damit die Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe vorläufig erledigt. Sie wurde auch nicht mehr weiter erörtert, als Nietzki [2]) die Formel von Fischer gemäfs der modernen Vorstellung des Chinons zu folgendem Bilde umgestaltete

und damit den chinoiden Bindungen den weitgehendsten Einflufs auf die Färbung zuschrieb. So ging denn die Vorstellung der letzteren allmählich in die allgemeine Anschauung über, obwohl es nicht gelungen war, durch Entdeckung der wahren chinonartigen Carbinolanhydride einen experimentellen Beweis für ihre Richtigkeit zu erbringen.

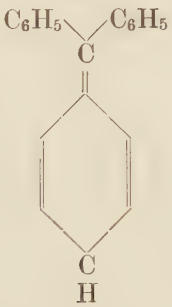
Während nun alle im vorstehenden erwähnten Versuche den stickstoffhaltigen Abkömmlingen des Triphenylcarbinols galten, hat die Muttersubstanz dieser Verbindungen in eigener Person erst in neuerer Zeit eine eingehende Behandlung erfahren. Zuerst haben Herzig und Wengraf ihrer chemischen Eigenheiten Erwähnung getan [3]). Dabei kamen sie zu dem Schlufs, dafs für das abnorme, unter den organischen Hydroxylverbindungen ohne Analogie dastehende Verhalten des Carbinolhydroxyls eine einheitliche Formel nicht ausreiche. Sie brachten also zur Erklärung desselben eine tautomere Form des Triphenylcarbinols in Vorschlag von folgendem Typus:

1) B. 21, 2475; B. 23, 1627.
2) Nietzki, Org. Farbstoffe.
3) Monatsh. 22, 604.

Weiter haben dann die epochmachenden Entdeckungen Gombergs[1]) das allgemeine Interesse auf das Triphenylcarbinol gelenkt — es wurde nach einer Erklärung für die Existenz des Triphenylmethyls gesucht, und eine Reihe bei dieser Gelegenheit gemachter Beobachtungen gab den Anlafs, den ruhenden Streit um die Konstitutionsfrage der Rosanilinfarbstoffe aufs neue zu erwecken.

Kehrmann war es, der dabei zuerst auf einige Farberscheinungen dieser Substanz hinwies und damit der bisher nicht bemerkten Tatsache, dafs die Muttersubstanz der bekannten Farbstoffe an sich schon färbende Kraft besitzt, die gebührende Aufmerksamkeit schenkte.[2])

Der Umstand, dafs Triphenylmethyl in Lösung gefärbt ist[3]), die intensive Färbung der Doppelverbindungen, welche das Triphenylmethylchlorid mit negativen Metallchloriden eingeht[4]), die Eigenschaft des Carbinols mit Säuren gefärbte Lösungen zu bilden — dies alles sind Farberscheinungen, die augenfällig mit dem Farbstoffcharakter der Derivate in ursächlichem Zusammenhange stehen und die Einordnung beider Erscheinungen unter einen Begriff zu fordern scheinen. Letzteres hat Kehrmann auch in folgender Weise versucht: Indem er die von Norris und Sanders für das Triphenylmethyl aufgestellte Formel



welche eine chinoide Bindung mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom hat, als richtig annimmt, gibt er allen gefärbten Substanzen einen chinoiden Komplex und bezeichnete das zweiwertige Kohlenstoffatom als befähigt, durch Addition von Säure gefärbte Salze zu liefern. Die damit gegebene Anordnung der letzteren wäre dann auch als die Stammsubstanz der Triphenylmethanfarbstoffe anzusehen.

1) B. 33, 3144; B. 33, 3150; Am. ch. J. 25, 317; B. 34, 2726; B. 35, 1822; B. 35, 2397; B. 35, 3914.

2) B. 34, 3815.

3) B. 33, 3150.

4) Am. ch. J. 25, 54, 117; B. 34, 3815.

Damit war die Konstitutionsfrage der letzteren in eine neue Phase der Entwicklung eingetreten, indem es galt, mit ihr zugleich auch die Eigenheiten der Stammsubstanz in einfacher Weise zu erklären.

Dies war der Stand der für die Farbtheorie so wertvollen Untersuchungen, als Baeyer und Villiger gelegentlich ihrer Arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs durch den schon von Claisen beobachteten Umstand, dafs das Dibenzalaceton im Gegensatz zu allen ähnlichen Verbindungen gefärbte Sauerstoffsalze liefert, veranlafst wurden, sich mit dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Färbung eingehender zu beschäftigen. Durch Kehrmann auf das ganz ähnliche Verhalten des Triphenylcarbinols hingewiesen, begannen sie auch letzteren Körper in den Bereich ihrer Untersuchungen mit hineinzuziehen; dabei hat dieser durch sein merkwürdiges Verhalten bald ihr ganzes Interesse in Anspruch genommen, so dafs er ausschliefslich der Gegenstand der Untersuchung wurde.

Die Aussicht an der Hand seiner Charakteristik zu der definitiven Erledigung der Konstitutionsfrage der basischen Triphenylmethanfarbstoffe zu gelangen, liefs sie alle bisher gemachten Beobachtungen in diesem Gebiete einer Revision unterziehen und eine systematische Behandlung dieses Kapitels beginnen.[1])

Ausgehend vom Triphenylcarbinol selbst, haben Baeyer und Villiger zunächst auf das abnorme chemische Verhalten dieser Substanz hingewiesen und an der Hand reichen experimentellen Materials den Zusammenhang dieses Verhaltens mit seinen Farbeigenschaften dargetan. Der Gang dieser Arbeiten sei im folgenden kurz charakterisiert.

Auf die letzte Theorie Kehrmanns zurückgehend, haben sie zunächst das Dianisalaceton dargestellt. Da bei diesem Beispiel bei der Bildung der gefärbten Salze an keine mit der Entstehung einer chromophoren Gruppe verbundene Umlagerung zu denken war — denn die in Parastellung befindlichen Hydroxylgruppen hätten in diesem Falle Methylalkohol abspalten müssen —, schien es möglich durch Anwendung des gleichen Kunstgriffes auch bei dem Triphenylcarbinol zu einer definitiven Entscheidung zu kommen, ob der Bildung eines chinoiden Komplexes ein so weitgehender Einfluſs auf Farbeigenschaften und Basicität einzuräumen ist.

Als Vorarbeiten zu dieser Aufgabe war zunächst über die Frage zu entscheiden, wodurch die basischen Eigenschaften des Triphenyl-

1) B. 35, 1189.

carbinols zu erklären sind. Kehrmann hat in seiner oben erwähnten Annahme einem zweiwertigen Kohlenstoffatome den Grund hierzu zugeschoben. Dagegen wurden von Baeyer und Villiger beobachtungen ins Feld geführt, welche der Salzbildung folgende Deutung geben:

Das Triphenylmethyl ist ein zusammengesetztes Metallatom. Infolge der Anhäufung von Kohlenstoff in seinem Moleküle hat es basenbildende Eigenschaften erlangt.

Weiter gab auch das aufsergewöhnliche Verhalten des Triphenylcarbinols Anlafs, die Aktivität seiner Hydroxylgruppe in ihren Wirkungen zu studieren, um deren Zusammenhang mit letzterwähnten Eigenheiten festzustellen.

Die dabei hervortretenden Tatsachen schienen die Theorie Kehrmanns ganz unhaltbar zu machen: Die Einführung der Methoxylgruppe in die Benzolkerne ergab nicht nur eine Erhöhung der Farbeigenschaften, sondern auch eine wesentliche Steigerung der Basicität.

Bei der Verfolgung der letzteren ward dann das merkwürdige Potenzengesetz gefunden, wonach deren Steigerung nicht allein von der Anwesenheit, sondern in ganz hervorragendem Mafse auch von der relativen Stellung der Methoxylgruppe zum Methankohlenstoffatom abhängig erscheint — zugleich auch der Zusammenhang zwischen Aktivität des Hydroxyls, Basicität und Farbeigenschaften dargetan.

Blieb nun die Ursache dieses Gesetzes auch ganz rätselhaft, so schien es doch geeignet zu sein, wider die Anwesenheit eines chinoiden Komplexes eine entscheidende Stimme abzugeben; denn seine Gültigkeit ist nur durch die Annahme zu verstehen, dafs alle drei Phenylgruppen gleichwertig sind, dafs also nicht einem anwesenden chinoiden Komplexe, sondern dem Triphenylmethyl an sich farbgebende Eigenschaften zukommen.

Mit diesen an den sauerstoffhaltigen Derivaten gemachten Erfahrungen gingen nun Baeyer und Villiger an die Untersuchung der Salze des Rosanilins mit der Absicht, auch hier die Gleichberechtigung der drei Phenylgruppen festzustellen und damit zu der definitiven Aufklärung ihrer Konstitution zu kommen.

Während aber die ersten Untersuchungen die chinoide Theorie nahezu haltlos gemacht hatten, ergab sich bei den stickstoffhaltigen Verbindungen ein ganz anderes Resultat: Es wurden zuerst die wirklichen Carbinolanhydride gefunden, die auch, soweit sie nicht in poly-

merer Form auftraten, alle gefärbt sind. Mit dem Nachweis ihrer Existenz ist zugleich der Beweis erbracht, dafs die Anwesenheit chinoider Bindungen in den Farbstoffen anzuehmen ist.[1])

Dadurch erscheint das Verhalten der methoxylierten Derivate noch unerklärlicher, und man kann geneigt sein, auch in diesen die Anwesenheit chinoider Bindungen durch Annahme von vierwertigem Sauerstoff für möglich zu halten. Die Auffindung des Diphenylchinomethans,[2]) die mehrfach betonte Analogie zwischen Ammonium- und Oxoniumsalzen, konnte in dieser Anschauung nur bestärken, und auch das Potenzengesetz war von dem Standpunkte aus verständlich, wenn man sagte, dafs in ihm ja nichts über den ersten Grund der Färbung ausgesagt ist, sondern nur bewiesen wird, dafs die drei Benzolkerne als Boden zur Einpflanzung auxochromer Gruppen gleichwertig sind. — Um darüber Klarheit zu schaffen, war es notwendig einen Substituenten in die Benzolkerne des Triphenylcarbinols einzuführen, der die Möglichkeit eigner Salzbildung ausschliefst — andererseits nicht geeignet erscheint, die Bildung eines chinoiden Komplexes zu begünstigen. Bei der entstehenden Verbindung war dann zu beobachten, ob auch dieser Substituent die Eigenschaften des Triphenylcarbinols in ähnlicher Weise, wie die Methoxylgruppe zu beeinflussen vermag.

Dieser Aufgabe sucht die vorliegende Arbeit gerecht zu werden.

Als ihr Gegenstand war das dreifach in Parastellung methylierte Triphenylcarbinol gewählt, da ja die Methylgruppe als Substituent den oben präzisierten Anforderungen zu genügen vermag.

Diese Verbindung, welche wir als Tri-p-tolylcarbinol bezeichnen wollen, ist wie das Triphenylcarbinol ihrem Typus nach den tertiären Alkoholen zuzurechnen. Wie sich im Benzylalkohol bereits die Neigung ausspricht, mit der Hydroxylgruppe als Ganzes in Reaktion zu treten, — wie diese Neigung noch deutlicher im Diphenyclarbinol zum Ausdruck kommt, so finden wir in den vorliegenden Carbinolen diese Aktivität des Hydroxyls in einem Mafse gesteigert, dafs man ihnen unter den organischen Hydroxylverbindungen eine Sonderstellung einräumen mufs. Wie die Aldehyde sind sie leicht reduktionsfähig und geben die gleichen Reaktionen, soweit diese nicht durch den ungesättigten Charakter der Aldehyde bedingt sind. Mit allen Verbindungen, welche bewegliche Wasserstoffatome besitzen, liefern sie unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte — wobei sie als

1) B. 36, 2724; B. 37, 597 und 1183.
2) B. 36, 2792.

einem Wasserstoffatome äquivalent erscheinen — also gleichsam als die einwertigen Analoga der Aldehyde auftreten.

Desgleichen ist auch die Basicität des Tritolylcarbinols eine ganz ausgesprochene. Dieselbe äufsert sich vor allem in der überaus grofsen Löslichkeit des Carbinols in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in dem Umstande, dafs selbst wässrige Säuren noch merkliche Mengen davon aufzulösen imstande sind — eine Eigenschaft, die allen anderen Derivaten dieser Verbindung nicht zukommt.

Auch in dem Verhalten des Carbinolchlorids spricht sich dies aus; da es als Chlorid des Triphenylmethyls erscheint, zeigt es salzartige Eigenschaften. Schon die Leichtigkeit, mit der es beim Einleiten von HCl in die ätherische Carbinollösung entsteht — der Umstand, dafs es sich in Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff auflöst —, erinnert an das Verhalten der anorganischen Salze. Die Analogie mit letzteren wird noch augenscheinlicher durch seine Fähigkeit, sowohl Perhalogenide zu bilden — als auch mit negativen Metallchloriden Doppelverbindungen einzugehen — Eigenschaften, die sich nur bei salzartigen Verbindungen wiederfinden.

In allen Fällen, in denen unser Carbinol seine basischen Eigenschaften geltend macht, tritt eine Färbung auf; diese ist gelbgrün und besonders an der heifsen Lösung des Carbinols in Eisessig, an seiner Lösung in Schwefelsäure, sowie an den Doppelchloriden deutlich zu sehen.

Nach diesem kurzen Überblick über das Verhalten des Tritolylcarbinols sei auf die Resultate eingegangen, die es zur Entscheidung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Aufgabe gebracht hat.

Wir sehen beim Vergleich des Tritolylcarbinols mit dem Triphenylcarbinol, dafs die eingetretene Methylgruppe in der Tat eine ganz ähnliche Wirkung wie die Methoxylgruppe ausgeübt hat.

Wir finden eine Erhöhung der Aktivität, eine Steigerung der basischen Eigenschaften, und eine Zunahme der Farbintensität und Beständigkeit gegenüber der Muttersubstanz.

Diese Tatsache läfst sich beim Durchgehen der einzelnen Reaktionen schon leicht bemerken. Um indes zu ihrer Begründung nicht die subjektive Anschauung des Beobachters als einzigen Beweis anzuführen, wurde nach einer Reaktion gesucht, die, von den Mutmafsungen des Einzelnen möglichst frei, einen zahlenmäfsigen Ausdruck für die gegenseitigen Beziehungen zu geben gestattet.

Für die Beurteilung der relativen Reaktionsfähigkeit der beiden

Carbinole wurde die Einwirkung derselben auf Natriumbisulfitlösung zeitgemäfs verfolgt:

Je drei Gramm eines jeden Carbinols wurden in je 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu diesen Lösungen nach Zugabe eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure je 30 ccm einer 70 proc. Natriumbisulfitlösung hinzugefügt. Unter häufigem Umschütteln wurde solange stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe durch ihre vollständige Löslichkeit in Wasser die Vollendung des Umsatzes anzeigte.

Bereits nach $6^1/_2$ Tagen war alles Carbinol in das lösliche sulfonsaure Salz umgewandelt — während das Triphenylcarbinol erst nach 37 Tagen vollständig in Reaktion getreten war.

Man könnte danach der Aktivität des Hydroxyls im Tritolylcarbinol die 5—6 fache Gröfse von der des Triphenylcarbinols zuschreiben.

Die relative Basicität der beiden Verbindungen wurde dann nach der von Baeyer und Villiger[1]) angewandten Methode ermittelt und als drittes Vergleichsobjekt noch das Mono-p-anisyldiphenylcarbinol hinzugezogen. Diese Methode gründet sich auf die Erfahrung, dafs das Triphenylmethyl und seine Substitutionsprodukte in salzartigem Zustande gefärbt auftreten. Auftreten und Verschwinden der Farbe sagt uns also, ob eine Salzbildung stattfindet oder nicht.

Zur Ausführung wurden die drei erwähnten Carbinole in äquimolekularer Menge in gleichen Volumina Eisessig gelöst. Die Lösungen wurden durch Zugabe einer einheitlichen Menge konz. Schwefelsäure gefärbt und durch Zugabe von 70 % Alkohol auf farblos titriert. Aus den verschieden grofsen Mengen Alkohol, die zur Entfärbung notwendig waren, kann man einen annähernd gültigen Schlufs auf die Höhe der Basicität ziehen.

Für vorliegenden Fall ergab sich, dafs man der Basicität des Tritolylcarbinols den fünffachen, derjenigen des Monoanisyldiphenylcarbinols den siebenfachen Wert geben kann, wenn man diejenige des Triphenylcarbinols als Eins annimmt.

Es ist noch besonders auf die gute Übereinstimmung hinzuweisen, in der die beiden auf ganz verschiedenem Wege gefundenen Werte für die gegenseitigen Beziehungen zwischen Triphenylcarbinol und Tritolylcarbinol unter einander stehen — ein neuer Beweis dafür, dafs Reaktionsfähigkeit, Basicität und Farbe nur verschiedene Äufserungen ein und derselben Ursache darstellen.

1) B. 35, 3019.

Einer Erklärung für den merkwürdigen Einfluſs der substituierenden Gruppen kommen wir auch in diesem Falle nicht viel näher. Wir können mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daſs die merkwürdigen Verhältnisse — wie wir sie bei dem Triphenylcarbinol finden — durch die Eigentümlichkeit der darin enthaltenen Phenylgruppen bedingt sind. Sowohl deren räumlicher Ausdehnung, wie ihrer eigenartigen Valenzäuſserung mag ein Teil dieser Wirkung zuzurechnen sein. Daſs nun gerade die letztere Eigenschaft des Phenyls durch eine eingeführte Methylgruppe eine bedeutende Modifikation erfährt, dafür lassen sich zahlreiche Beispiele anführen. Am bekanntesten ist das verschiedene Verhalten von Benzol und Toluol gegenüber substituierenden Mitteln. Während Benzol selbst schwer angegriffen wird, wird das Toluol leicht in Reaktion gebracht; der aktivierende Einfluſs des Methyls erstreckt sich dabei vor allem auf das paraständige, in geringerem Maſse auf das orthoständige Wasserstoffatom. Einen Fall, in dem er nicht auf die mit dem Benzolkern in direkte Bindung stehenden Atome, sondern auf solche, die mit dem Phenyl in sekundärer Beziehung stehen, die gleiche Wirkung ausübt, haben wir in den Toluidinen zu erwähnen. Dagegen äuſsert er sich bei den Toluylsäuren, deren Hydroxyl in ganz ähnlicher Beziehung zu den Phenylgruppen steht wie es bei den Carbinolen der Fall ist, in einer Abschwächung ihrer sauren Natur gegenüber der Benzoesäure: Wie aus dem Vergleich der Dissociationskonstanten hervorgeht, wird durch das eingetretene Methyl in Ortho- und Parastellung die Aktivität des Wasserstoffs geschwächt — in Metastellung wenig beeinfluſst —, ein Umstand, der durchaus dem Charakter des Methyls als positiven Substituenten entspricht. In unserem Falle wird sich diese Änderung verdreifacht an dem zentralen Kohlenstoffatome geltend machen und dort eine aufsergewöhnliche Verfassung desselben bedingen. Es sei hierbei erwähnt, daſs die von Thiele aufgestellte Theorie[1]) der Benzolkonstitution eine ganz anschauliche Erklärung dieser Verhältnisse gestattet und auch die Existenz der Doppelsalze durch die Annahme von Partialvalenzen zu einem nicht allein zufälligen Vorgange macht. Da indes in dem letzteren Falle dem Kohlenstoff eine höhere Valenz als üblich zuzuschreiben wäre, mag ihre Richtigkeit durch die wenigen bekannten Beispiele als noch nicht genügend bewiesen erscheinen.

Zuletzt sei noch auf die Art und Weise hingewiesen, in der die Methylgruppe die Farbeigenschaften beeinfluſst. Wir finden darin

1) A. 319, 134.

die bekannte Fähigkeit derselben wieder als auxochrome Gruppe zu wirken und die Farbe nach Grün hin zu vertiefen. Da nun in diesem Falle für die Entstehung einer chinoiden Gruppe als Trägerin der Farbeigenschaften alle Voraussetzungen fehlen, müssen wir annehmen, dafs dem Komplex des Triphenylmethyls an sich schon farbgebende Eigenschaften zukommen. Die auffällig ähnliche Beziehung ferner, die zwischen den Farbeigenschaften von Tritolylcarbinol zu Triphenylcarbinol und von Malachitgrün zu Pararosanilin besteht, scheint zu dem Schlusse zu berechtigen, dafs in den korrespondierenden Fällen, wo ähnliche Farbnuance auftritt, nur die Bedingungen, unter denen sie zum Vorschein kommt, leichter oder schwerer zu erfüllen sind. Danach hätte man in dem im Triphenylmethyl enthaltenen Komplexe die Ursache der Farbe zu erblicken, während der in den verwendeten Farbstoffen enthaltene Stickstoff lediglich die Beständigkeit und Löslichkeit desselben vermittelt ohne auf die Färbung selbst einen wesentlichen Einflufs auszuüben.

Fassen wir nun in bezug auf Farbeigenschaften alle bisher gemachten Beobachtungen zusammen, so können wir sagen, dafs der im Triphenylcarbinol enthaltene Komplex in zwei Formen gefärbt auftritt, einmal, wenn er als Jon für sich auftritt in unbeständiger Form, dann wenn er eine chinoide Gruppe enthält in beständiger Form. Da nun in beiden Fällen um das zentrale C-Atom nur drei Gruppen umgelagert sind, während die vierte Valenz keine entsprechende Absättigung erfährt, so könnte man vielleicht das Auftreten der Farbeigenschaft von folgendem Gedanken ausgehend sich zu erklären suchen: Die asymmetrische Anordnung der drei Phenylgruppen um das mittlere C-Atom verleiht dem Komplex die aufsergewöhnliche leicht absorbierende Fähigkeit — diese wird durch den Eintritt eines vierten Radikals wieder aufgehoben —. Das für sich auftretenden Tritolylmethyljon ist die labile, alle chinoiden Komplexe enthaltenden Verbindungen, die die gleiche Verteilung der drei Gruppen aufweisen, sind die stabilen Formen dieser asymmetrischen Anordnung.

Experimenteller Teil.

Die **Darstellung des Tri-p-tolylcarbinols** erfolgte nach dem von Grignard zur Syntese des Triphenylcarbinols angegebenen Verfahren.[1]) Diese Art der Bildung gibt zugleich den Beweis für die Konstitution.

Zu ihrer Ausführung sind als Komponenten erforderlich: p-Jodtoluol (oder p-Bromtoluol) und p-Toluylsäuremethylester. Beide Verbindungen wurden aus dem p-Toluidin nach den bekannten Diazotierungsverfahren gewonnen.

Mit diesen wird folgendermafsen verfahren: In einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben werden 15 g entfetteter Magnesiumspäne mit 250 ccm absolutem Äther übergossen. Man fügt hierzu eine Spur Jod und dann etwa den zehnten Teil einer Auflösung von 150 g Jodtoluol in 150 ccm absolutem Äther und erwärmt, bis sich das Magnesium unter stürmischem Sieden zu lösen beginnt. Man reguliert das Zutropfen des übrigen p-Jodtoluols so, dafs die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt und erwärmt dann noch etwa $1^1/_2$—2 Stunden. Hat sich die Hauptmenge des Magnesiums zu Tolylmagnesiumjodid aufgelöst, so gibt man zu dieser Lösung 50 g Toluylsäureester tropfenweise zu. Da letzterer nicht unverbraucht im Überschufs sein soll, hält man in ständigem Sieden und läfst dies, wenn der Ester vollständig eingetragen ist, noch etwa zwei Stunden andauern. Dabei bildet sich ein Additionsprodukt von zwei Molekülen Tolylmagnesiumjodid an ein Molekül Säureester, das nun in der folgenden Operation durch Eingiefsen seiner ätherischen Lösung in mit Essigsäure versetztes Eiswasser in Magnesiumoxyd und Tritolylcarbinol umgesetzt wird. Letzteres bleibt neben Essigsäure in Äther gelöst. Diese ätherische Lösung wird zuerst mit verdünnter Bisulfitlösung, dann mit verd. NaOH, zuletzt mit Wasser durchgeschüttelt. Man trocknet über Chlorcalcium und dampft den Äther ab. Der ölige Rückstand enthält das Carbinol, neben unverändertem Jodtoluol,

1) Compt. rend. 132, 1182.

Toluylsäureester, Ditolyl, sowie nicht näher untersuchten harzigen Produkten. Die ersteren drei Verunreinigungen lassen sich durch Behandeln mit Wasserdampf entfernen, die letztere hindert eine direkte Kristallisation des Carbinols. Man kann letzteres aus der absolut ätherischen Lösung durch Einleiten gasförmiger Salzsäure als Chlorid ausfällen, oder man erwärmt kurze Zeit mit wenig Eisessig und läfst erkalten. Beim Reiben der Glaswände scheiden sich lange Prismen ab, die sich aus Eisessig kristallisieren lassen. Die Kristallisationskraft dieser Verbindung leistet die besten Dienste zur Isolierung des Carbinols. Eigenschaften und Analyse charakterisieren sie als

Eisessigverbindung des Tri-p-tolylcarbinols.

Sie kristallisiert aus Eisessig oder Petroläther in langen, farblosen Prismen. Sie ist leicht löslich in Benzol, Petroläther, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Alkohol. Schmelzpunkt 87° unscharf.

Diese Verbindung zeigt vollständig die Eigenschaften des Carbinols; die Essigsäure ist darin so locker gebunden, dafs sie sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder durch Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge entfernen läfst. Die Kristalle scheinen sie im Vacuum zu verlieren, da sie blind werden und anfänglich bei der Analyse zu hohe Zahlen gaben.

Dies Verhalten läfst annehmen, dafs wir es mit einer Molekularverbindung von Carbinol mit Eisessig zu tun haben. Die ausgeführten Analysen bestätigen diese Annahme:

Berechnet für $C_{22}H_{22}O + CH_3COOH$

C 79,60 % H 7,18 %

Gefunden I. Angewandte Substanz 0,1634 g

CO_2 0,4780 g H_2O 0,1035 g

C 79,78 % H 7,04 %

II. Angewandte Substanz 0,1759 g

CO_2 0,5132 g H_2O 0,1165 g

C 79,56 % H 7,36 %

Der Gehalt an Essigsäure liefs sich aufserdem durch Titration bestimmen:

0,4102 g der Substanz wurden in möglichst wenig Äther gelöst, der Äther wurde mit 25 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge durchgeschüttelt und der unverbrauchte Teil der letzteren zurücktitriert. Es wurden 11,1 ccm KOH verbraucht. Dies entspricht einem Gehalt an Essigsäure von 16,23 %, während die Theorie 16,57 % fordert.

Das **Tri-p-tolylcarbinol** wird nach dem oben erwähnten Verfahren aus seiner Eisessigverbindung oder auch aus seinem Chlorid durch Lösen desselben in konz. Schwefelsäure und Verdünnen dieser Lösung mit Wasser als Rohprodukt erhalten und aus wenig Petroläther kristallisiert. Es bildet grofse, farblose kugelige Kristalle, die anscheinend reguläre Hexakisoktaeder darstellen. Schmelzpunkt 96,5° uncorr.

Analysen: $C_{22}H_{22}O = 306$.

Berechnet C 87,42 % H 7,29 %.

Gefunden I. Angewandte Substanz 0,2058 g
CO_2 0,6626 g H_2O 0,1384 g
C 87,80 % H 7,46 %

II. Angewandte Substanz 0,2143 g
CO_2 0,6857 g H_2O 0,1442 g
C 87,23 % H 7,47 %

Das Carbinol ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Lösung in Eisessig nimmt beim Erwärmen eine gelbgrüne Farbe an, beim Erkalten wird sie wieder farblos — ist sie konzentriert, läfst sie wieder die Eisessigverbindung auskristallisieren. Aufserordentlich leicht wird es von konzentrierter Schwefelsäure und zwar mit grünroter Farbe aufgenommen. Diese Löslichkeit nimmt mit fortschreitender Verdünnung ab und ist bei Anwendung einer etwa 35 proc. Säure nicht mehr bemerkbar. Ebenso leicht löst konzentrierte Salpetersäure mit roter Farbe, konzentrierte Salzsäure dagegen nur minimale Mengen, färbt jedoch grün, Jodwasserstoffsäure wandelt in einen blauschwarzen Körper um, in gasförmigem Zustande wandeln die Halogenwasserstoffe das Carbinol in ein Carbinolhalogenid um. Von wässriger Natriumbisulfitlösung wird es allmählich aufgelöst.

Die Hydroxylgruppe des Carbinols läfst sich weder durch Natrium angreifen, noch acylieren: Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid oder Acetylchlorid in Pyridin verändern dieselbe nicht — werden letztere zwei Reagentien ohne Pyridin angewandt, so entsteht Carbinolchlorid —, dagegen wird sie aufserordentlich leicht ätherificiert. Kurzes Kochen mit Alkohol unter Zugabe einer Spur von Säure — auch Essigsäure — genügt, die Oxyalkylgruppen einzuführen.

In Eisessig gelöst, kann das Carbinol mit aromatischen Aminen, mit Phenylhydracin, mit Hydroxylamin in Reaktion treten.

Basicitätsmessung des Tri-p-tolylcarbinols.

Die theoretische Grundlage dieser Methode wurde bereits im ersten Teil dieser Abhandlung gegeben, ihre praktische Ausführung in folgender Weise vorgenommen:

Von den drei zu vergleichenden Carbinolen — Triphenylcarbinol, Tritolylcarbinol, Mon-p-anisyldiphenylcarbinol — wurden äquimolekulare Mengen in je 5 ccm Eisessig in der Kälte gelöst. Diese Lösungen wurden das erste Mal mit 1 ccm 10 %, das zweite Mal mit je 1 ccm 20 % Eisessigschwefelsäure versetzt und dann mit 73 % Alkohol auf farblos titriert. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Triphenylcarbinol		Tritolylcarbinol		Monoanisyl-diphenylcarbinol	
Farbe der Lösung	gelbrot		gelbgrün		rot	
Angewandte Substanzenmenge	0,13 g		0,151 g		0,145 g	
Alkoholverbrauch bei 10 % H_2SO_4	2 ccm		9,8 ccm		15,2 ccm	
Alkoholverbrauch bei 20 %	3,1 ccm		12,9 ccm		20,5 ccm	
	I	II	I	II	I	II
relative Baticität	1	1	5	4,3	8	7

Tri-p-tolylmethan. Das Tritolylcarbinol wird aufserordentlich leicht zum Methanderivat reduziert, wenn man folgendes Verfahren zur Reduktion anwendet:

5 g Carbinol werden in 100 ccm Alkohol gelöst, zu dieser Lösung gibt man 15 g Zinkspäne und 15 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7 zu, nach Ablauf der ersten stürmischen Reaktion nochmals 15 g Jodwasserstoff und hält im Sieden, bis eine Probe mit Eisessig beim Erwärmen keine Farbe mehr annimmt. Jetzt verdünnt man mit Wasser, nimmt mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung, dampft das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Der Kohlenwasserstoff geht oberhalb 400° als farbloses Öl über, das beim Erkalten in grofsen monoklinen Prismen erstarrt.

Alle anderen Methoden der Reduktion haben keinen glatten Verlauf; die dabei entstehenden Produkte sind weder direkter Kristallisation fähig, noch unzersetzt destillierbar; es scheint als ob die Ausbeute an dem Methanderivat um so besser ist, je stürmischer die Reduktion verläuft.

Auch die zur Synthese der Triphenylmethanderivate zu Gebote stehenden Reaktionen liefern kein mit obigem identisches Produkt — so wurde das aus Chloroform, Toluol und $AlCl_3$ erhaltene Öl vergebens zu reinigen und zu destillieren versucht.

Das Tri-p-tolylmethan löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther, schwer in kaltem Eisessig. Schmelzp. 53—54° uncorr. Rein unzersetzt destillierbar.

Analyse: $C_{22}H_{22} = 286$.

Berechnet C 92,31 % H 7,69 %.

Gefunden: Angewandte Substanz 0,1918 g

CO_2 0,6481 g H_2O 0,1368 g

C 92,15 % H 7,86 %

In ihrem chemischen Verhalten bietet diese Verbindung nichts Auffälliges. In konz. Schwefelsäure ist sie nahezu unlöslich. Durch Eintragen in erwärmtes feuchtes Brom wird sie glatt in das Bromid, letzteres durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen dieser Lösung mit Wasser wieder in Carbinol verwandelt.

Try-p-tolylcarbinolchlorid. Von den Halogeniden ist das Chlorid am einfachsten zu erhalten. Leitet man unter Abschluſs von Feuchtigkeit trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Carbinols ein, so fällt nach kurzem Stehen das Chlorid in farblosen, würfelähnlichen Rhomboedern nieder. Man wäscht die Kristalle mehrmals mit wenig Äther und erwärmt um zu trocknen. Der noch im Äther zurückbleibende Teil wird durch Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum erhalten.

Zu bemerken ist, daſs sich das Chlorid auch bei Gegenwart von Wasser zu bilden vermag, so wenn man eine ätherische Lösung des Carbinols mit konzentrierter Salzsäure schüttelt. Doch stellt sich in diesem Fall zwischen Carbinol und Chlorid ein Gleichgewichtszustand her, da wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun haben. Bei dieser Art der Bildung ist das Auftreten einer grünen Färbung bemerkbar, das zur Vermutung Anlaſs gibt, daſs das Chlorid unter geeigneten Bedingungen noch Halogenwasserstoff zu addieren vermag.

Das Chlorid ist leicht löslich in Benzol, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und siedendem Essigäther, schwer in Petroläther, sowie in Äther. Als Kristallisationsmittel eignet sich Petroläther und Essigäther.

Schmelzp. 181° uncorr. Es zersetzt sich beim Schmelzen.

Analyse: $C_{22}H_{21}Cl = 320{,}5$.

Berechnet: C 82,37 % H 6,56 %.

Gefunden: Angewandte Substanz 0,2442 g

CO_2 0,5856 g H_2O 0,1164 g

C 82,15 % H 6,68 %

Entsprechend der Leichtigkeit seiner Bildung wird das Chlorid auch wieder sehr leicht zersetzt. Schüttelt man seine Benzollösung mit Wasser durch, so erhält man nur beim ersten Durchschütteln in der wässrigen Lösung einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, der also den ganzen Chlorgehalt dieser Verbindung enthält. Dies Verhalten gestattet, den letzteren durch Titration zu bestimmen.

0,2744 g Chlorid werden in Benzol gelöst und mit abgemessenem Volumen einer $^1/_{10}$-Normalkalilauge durchgeschüttelt; der Überschufs der letzteren zurücktitriert, ergibt einen Verbrauch von 8,6 ccm KOH. Diesem entsprechen 0,03053 g Cl = 11,12 %, während die Theorie 11,07 % fordert.

Das Chlorid gibt in ätherischer Lösung mit Brom einen roten Niederschlag des Perbromids, mit Jod blauschwarze Nadeln des Perjodids. Über die Einwirkung von metallischem Zink hat Gomberg B. 36, 3928 berichtet. NaO_2 scheidet einen gelbbraunen Niederschlag des Peroxydes ab.

Auf Ammoniak und Amine, sowie auf Phenylhydracin und Hydroxylamin wirkt es wie ein Halogenalkyl ein, mit Alkoholen setzt es sich zu Äther um.

Besonders interessant ist die Fähigkeit des Chlorids mit Metallchloriden Doppelsalze zu bilden; dieselben fallen als starkgefärbte, kristallisierte Niederschläge, wenn man die verdünnten ätherischen Lösungen der Komponenten vermischt. Das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid ist rot, alle anderen Doppelchloride haben eine gelbgrüne Farbe. Genauer untersucht wurde

Tri-p-tolylchlormethanaluminiumchlorid.

Es kristallisiert in deutlichen, gelbgrünen, verfilzten Nadeln, die sich mit Wasser momentan zersetzen und schon beim Stehen an der Luft unter Zerfall in Aluminiumoxyhydrat und Carbinolchlorid weifs werden.

Es ist ziemlich leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, in Alkohol unter Zersetzung und Abscheidung von Aluminiumoxyd.

Die Analyse führt auf die Formel: $(C_7H_7)_3 - C - ClAlCl_3 = 454$.

Berechnet: Al 5,94 % Cl 31,29 %.

Gefunden: Angewandte Substanz 0,3643 g ergaben 0,047 g Al_2O_3 also 6,24 % Al.

Angewandte Substanz 0,2061 g. Gefunden Cl 30,64 %.

Beständiger ist das rote Quecksilberchloriddoppelsalz.

Das **Tri-p-tolylcarbinolbromid** scheidet sich in farblosen Kristallen ab, wenn man zu der ätherischen Lösung des Carbinols Eisessigbromwasserstoffsäure zufügt. Da jedoch BrH auf Äther einwirkt, ist dies keine geeignete Darstellung; besser leitet man BrH in die Benzollösung oder man löst das Carbinol in Eisessig und fügt zu dieser Lösung Eisessigbromwasserstoffsäure, gießt dann auf Eis, saugt rasch ab, löst in Benzol, trocknet die Benzollösung, und erhält so das Bromid beim Abdampfen des Lösungsmittels in großen, gelblichen Rhomboedern. Auch aus dem Methan darstellbar, indem man letzteres in erhitztes wässriges Brom einträgt.

Löslichkeit, wie bei dem Chlorid. Schmelzp. 161—163° uncorr. Die Titration des Broms ergab für 0,2502 g Bromid 6,9 ccm verbrauchte $^1/_{10}$-Normalkalilauge, entsprechend 0,0552 g Brom = 22,06 %; berechnet: 22,91 %.

Gibt mit Metallchloriden, wie mit Brom und Jod, Niederschläge wie das Chlorid. Es ist im allgemeinen gegen Wasser noch empfindlicher wie letzteres. Löst sich in Schwefelsäure unter BrH-Entwicklung mit der Farbe des Carbinols.

Die **Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tritolylcarbinol** in Benzollösung liefert mehrere Produkte. Zunächst scheiden sich aus der Lösung blauschwarze Nadeln aus. Dieselben werden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und erweisen sich als **Tritolylmethylperjodid** mit einem Gehalt von drei Atomen Jod.

Analyse: $(C_7H_7)_3 \equiv CJ_3$.

Berechnet: C 39,64 % H 3,15 %.

Angewandte Substanz 0,2055 g

CO_2 0,2973 g H_2O 0,0643 g

Gefunden C 39,44 % H 3,47 %

Diese Verbindung ist in Äther und Benzol nahezu unlöslich, leichter löslich in Chloroform. Bei gelindem Erhitzen gibt sie bereits Jod ab. Mit Wasser setzt sie sich sehr langsam in Carbinol, mit Bisulfitlösung schnell zu dem sulfonsauren Salz, mit Alkohol beim Kochen zur Äthoxylverbindung um. Allem Anschein ist sie mit dem aus dem Chlorid oder Bromid durch Einwirkung von Jod entstehenden Körper identisch. Weitere Einwirkung von Jod unter Bildung eines höher jodierten Produktes konnte nicht bemerkt werden.

Die von dem Perjodide abfiltrierte Lösung wurde eingedampft. Der Rückstand enthielt nur geringe Mengen einer gelb gefärbten, jodhaltigen, mit weiterem Jod das Perjodid bildenden Substanz von außerordentlich großer Zersetzlichkeit — welche man diesen Eigen-

schaften nach als **Tritolylcarbinoljodid** bezeichnen kann —; in der Hauptsache bestand sie aus einem farblosen kristallisierten Produkt, in Äther schwer löslich, leichter in Benzol. Dieses enthielt kein Halogen und war in seinem chemischen Verhalten indifferent, so dafs man es für ein Reduktionsprodukt des Carbinols zu halten hat. Schmelzp. 156° uncorr.

Aethoxy-tri-p-tolylmethan wird am besten dargestellt, indem man Chlorid in siedendem Alkohol auflöst. Beim Erkalten scheidet es sich in langen, farblosen Nadeln ab. Auch durch Kochen von Carbinol mit Alkohol und Säure wird es erhalten. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln, auch in siedendem Alkohol, leicht, nur in kaltem Alkohol schwer löslich.

Analyse: $C_{24}H_{26}O = 330$.

Berechnet: C 87,27 % H 7,88 %.

Gefunden: CO_2 0,6963 g H_2O 0,1578 g.

Gefunden: Angewandte Substanz 0,2175 g.

C 87,31 % H 8,06 %.

Diese Verbindung wird durch Säuren leicht wieder in Carbinol und Alkohol gespalten; Halogenwasserstoffe in ätherischer Lösung scheiden sofort die Halogenide ab. Dagegen ist sie gegen Alkalien vollkommen beständig. Im übrigen zeigt sie mehr das Verhalten eines Säureesters: mit Ammoniak z. B. liefert sie das Amin. Schmelzp. 114° uncorr.

Gomberg hat bereits[1]) eine Äthoxylverbindung des Tritolylcarbinols beschrieben, deren Schmelzp. er bei 105° angibt. Die verschiedene Darstellungsweise des verwendeten Chlorids erklären diese Differenz. Die Aluminiumchloridmethode liefert nach angestellten Versuchen keine ganz einheitlichen Produkte, wenn auch in der Hauptsache die Paraverbindung entsteht.

Tri-p-tolylacetonitril. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man auf fein gepulvertes, mit Alkohol übergossenes Cyankalium Carbinolchlorid einwirken läfst. Zu seiner Darstellung benutzt man besser seine glatte Bildung beim Erhitzen des Chlorids mit Cyanquecksilber. 3 g Chlorid werden mit 5 g Cyanquecksilber fein zerrieben. Das Gemenge wird im Ölbade eine Stunde lang auf 185—190° erhitzt, wobei das schmelzende Chlorid sich mit dem Cyanquecksilber umsetzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Benzol extrahiert, die filtrierte Lösung eingeengt. Beim Erkalten kristallisiert das Nitril in schön ausgebildeten farblosen Rhomboedern.

1) Am. ch. J. 23, 177.

Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Essigäther, wenig löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und kaltem Eisessig, unlöslich in Petroläther.

Analyse: $C_{23}H_{21}N = 311$.

Berechnet: C 88,74 % H 6,75 %.

Gefunden: Angewandte Substanz 0,2045 g

CO_2 0,6636 g H_2O 0,1234 g

C 88,47 % H 6,70 %

Die in dieser und der folgenden Reaktion hergestellte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung ist äufserst beständig. Die Beständigkeit geht hier soweit, dafs sich diese Verbindung unzersetzt destillieren läfst. Schmelzp. 192° uncorr.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Nitril in der Kälte kaum auf, es färbt sich auch nicht damit, erst beim Erwärmen geht es langsam mit dunkelroter Farbe in Lösung. Beim Verdünnen ist in dem entstehenden Niederschlage Carbinol nachweisbar, neben einer bei 144° schmelzenden, in Schwefelsäure ziemlich leicht löslichen Substanz, welche das Amid darzustellen scheint.

Die gewöhnlichen Verseifungsmittel greifen bei diesem Nitril nicht an — mit alkoholischem Kali 48 Stunden gekocht, ist es nur zu kleinem Teil in jene oben bereits erwähnte, bei 144° schmelzende Substanz verwandelt. Letztere gibt in konz. H_2SO_4 gelöst, und so unter guter Kühlung nach dem von Bouveault angegebenen Verfahren mit Natriumnitritlösung behandelt, geringe Mengen einer alkalilöslichen Verbindung, die beim Kochen mit konz. Schwefelsäure Carbinol liefert.

Behandelt man das Nitril, in Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas, scheiden sich grofse Kristallblätter ab, die beim Behandeln mit Wasser das Nitril regenerieren.

Tri-p-tolylmethylrhodanid. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Rhodanammonium eine Benzollösung des Chlorids zugibt und eindampft. Dem Rückstand wird durch Wasser das übrige Rhodansalz entzogen, der unlösliche Teil wird aus Essigäther kristallisiert. Feine, lange Nadeln, die bei 147 – 148° schmelzen, leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, schwer in Petroläther, Eisessig und Alkohol.

Analyse: $C_{23}H_{21}NS = 343$.

Berechnet: C 80,47 % H 6,12 %.

Angewandte Substanz 0,1984 g

CO_2 0,5855 g H_2O 0,1029 g

Gefunden: C 80,48 % H 5,76 %

Diese Verbindung ist wie das Nitril sehr beständig. Konz. Schwefelsäure färbt in der Kälte gelb, löst in der Wärme mit roter Farbe.

Kondensationsprodukte des Tritolylcarbinols.

Während Baeyer und Villiger beim Triphenylcarbinol Condensationsprodukte mit Phenolen und Phenoläthern erhalten konnten, wurden die analogen Versuche bei dem Tritolylcarbinol erfolglos angestellt. Mit Phenol oder Phenoläthern, bei Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure in beliebigen Mengenverhältnissen zusammengebracht, blieb das Carbinol bei zahlreichen Versuchen immer unverändert. Auch mit Toluol war es selbst bei tagelangem Schütteln mit konz. Schwefelsäure nicht in Reaktion zu bringen. Vielleicht sind es räumliche Verhältnisse, die der Bildung derartiger Kondensationsprodukte entgegenwirken.

Dagegen konnte mit Natriumbisulfit und Ammoniak, seinen substituierten Derivaten, sowie mit Hydroxylamin und Phenylhydracin leicht die Bildung von Kondensationsprodukten bewerkstelligt werden, die jedoch alle äufserst unbeständig, schon beim Kochen mit Wasser teilweise zerfallen.

Tritolylmethylsulfonsaures Natrium.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 3 g Carbinol in Alkohol gelöst; zu dieser Lösung gibt man ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 40 ccm einer etwa 70 proc. Bisulfitlösung zu und läfst unter häufigem Umschütteln stehen. Nach etwa acht Tagen wird das Reaktionsprodukt klar von Wasser gelöst, und man hat einen Brei von Kristallen des sulfonsauren Salzes. Man dampft den Alkohol ab, läfst erkalten, saugt die Kristalle ab, wäscht mit konz. Kochsalzlösung nach und trocknet. Der im Filtrat gebliebene Rest kann durch Zugabe von Kochsalz daraus abgeschieden oder ihm durch Äther entzogen werden.

Es ist schwer löslich in alkalihaltigem, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, Alkohol löst wenig, Äther in beträchtlicher Menge, kristallisiert aus Wasser in seideglänzenden Nadeln. Die wässrige Lösung gibt mit Bariumsalzen einen sehr schwer löslichen Niederschlag. Das Kupfer- und Bleisalz ist in Wasser nahezu unlöslich, beide sind weifs. Vorsichtiger Zusatz von Säure in der Kälte fällt die freie Sulfosäure als schleimigen Niederschlag; leicht löslich in kochendem Wasser, kristallisiert daraus in weifsen Nadeln — leicht löslich in Alkohol und Äther.

Die ausgeführten Analysen führen auf einen Gehalt von 1 Mol. Kristallwasser.

$$C_{22}H_{21} — SO_3Na + H_2O$$

Angewandte Substanz: 0,1885 g.
Berechnet: C 65,02 % H 5,66 %.
Gefunden: C 65,41 % H 5,42 %.

Schon beim Kochen mit Wasser bilden sich geringe Mengen von Carbinol, vollständig wird diese Zersetzung bei Zugabe von Säure oder von Alkali beim Erwärmen.

Tri-p-tolylmethylamin. Leitet man in die Benzollösung des Carbinolschlorids trockenes Ammoniakgas ein, so scheidet sich Chlorammon aus und die davon abfiltrierte Lösung hinterläfst beim Eindampfen einen öligen Rückstand. Dieser läfst sich durch Behandeln mit Petroläther in ein kristallinisches Pulver verwandeln, das aus Benzolpetroläthergemisch in monoklinen, verwachsenen Prismen kristallisiert.

Das so erhaltene Amin ist leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Petroläther unter Zersetzung in Alkohol. Schmelzp. 97° uncorr.

Analyse: $C_{22}H_{23}N = 301$.
Berechnet: C 87,70 % H 7,64 %.
Gefunden: Angewandte Substanz 0,1969 g
CO_2 0,6326 g H_2O 0,1349 g
C 87,62 % H 7,41 %
Angewandte Substanz 0,2781. Ber. N 4,65 %.
Gefunden: N 0,01337 g = 4,81 %.

Als primäres Amin erweist sich diese Verbindung durch ihr Verhalten gegen Amylnitrit. In ätherischer Lösung gibt es damit einen schwer löslichen Niederschlag von farblosen Rhomben. Da sich derselbe beim Kochen mit Wasser in Carbinol umsetzt, ist er jedenfalls als das Nitrit anzusprechen.

Die basischen Eigenschaften äufsern sich in der Fähigkeit, in ätherischer Lösung mit Oxalsäure einen Niederschlag des oxalsauren Salzes, mit ätherischer Salzsäure bei sehr vorsichtigem Zusatz einen solchen des Chlorhydrates zu geben. Beide Salze werden schon durch Wasser zersetzt.

Die Einwirkung starker Säuren, sowie Kochen mit Wasser, zerlegt unter Bildung von Carbinol. Leitet man in die ätherische Lösung Salzsäure ein, entsteht neben Salmiak Carbinolchlorid. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man das Amin mit Acetylchlorid oder Benzolchlorid zu acylieren sucht. Auch beim Kochen mit Essig-

säureanhyrid wird das Amin zersetzt. Brom gibt, wie Jod, gelblichen Niederschlag.

Um das **Acetyl-tritolylmethylamin** zu erhalten, übergifst man das Amin mit Essigsäureanhydrid und läfst eindunsten. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Lösen in Benzolpetroläthergemisch in feinen, farblosen Nadeln, gibt mit Jod und Brom Niederschläge; ebenso mit Amylnitrit. Schmelzp. 211° uncorr.

Wie Ammoniak selbst, reagieren mit dem Chlorid aliphatische und aromatische Amine. Die entstehenden Produkte haben keine basischen Eigenschaften mehr und werden durch Einwirkung von Säuren wieder in Carbinole und Amin gespalten. Von ihnen sind nur diejenigen von besonderem Interesse, welche auch direkt aus dem Carbinol durch Kondensation zu erhalten sind.

Tritolylcarbinol und Anilin. 3 g Carbinol werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 5 g Anilin 2—3 Minuten lang gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und durch mehrmaliges Durchschütteln mit verdünnter Essigsäure vom Anilin befreit. Der ätherische Extrakt hinterläfst ein braunes Harz, das sich nicht kristallisieren läfst. Man mufs in wenig Petroläther lösen, und die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Methylchlorid fraktioniert fällen. Wenn man zuletzt die ersten so entstandenen Niederschläge mehrmals so behandelt hat, dann wird die erste Fällung hart, und nach mehrmaligem Durchkneten mit kleinen Mengen Petroläther hinterbleibt eine weifse kristallinische Masse, die sich aus wenig Petroläther in rhombischen Prismen erhalten läfst. Schmelzpunkt 131° uncorr.

Analyse: $C_{28}H_{27}N = 377$.

Berechnet: C 89,16 H 7,16 N, 3,71.

Gefunden I. Angewandte Substanz 0,1889 g

CO_2 0,6154 g H_2O 0,1243 g

C 88,79 % H 7,31 %

II. Angewandte Substanz 0,2388 g

N 3,92 %

Die gleiche Verbindung wird einfacher erhalten, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Chlorid eine ebensolche Lösung von Anilin vorsichtig so lange zugibt, als noch ein Niederschlag von Anilinchlorhydrat entsteht.

Die von Ullmann B. 36, 405 gemachte Mitteilung legte die Vermutung nahe, dafs die schwierige Kristallisierbarkeit des Kondensationsproduktes einer Beimengung eines Derivates des Tetraphenyl-

methans zuzuschreiben ist. Diesbezügliche Versuche bestätigen diese Vermutung nicht. Die erste Verunreinigung läfst sich durch Salzsäure leicht in Chlorid verwandeln, ist also Carbinol. Erst wenn länger wie die angegebene Zeit gekocht wurde war das Auftreten geringer Mengen einer schwer löslichen Substanz zu beobachten.

Das Anilid ist leicht löslich in Benzol, Äther, Ligroin und Essigäther, etwas schwerer in Benzol, schwer in Alkohol. Mit Amylnitrit gibt seine ätherische Lösung einen Niederschlag der Nitrosoverbindung, mit Brom eine weifse Fällung. Essigsäureanhydrid spaltet. Desgleichen Acetylchlorid, sowie Salzsäure. Diese Verbindung ist äufserst zersetzlich und nicht zur Salzbildung befähigt.

Versuche, einen zweiten Tritolylmethylrest einzuführen, ergaben kein Resultat, jedenfalls sind räumliche Verhältnisse der gedachten Verbindung ungünstig.

Tritolylcarbinol und Phenylhydrazin. 3 g Carbinol werden in 30 ccm Eisessig gelöst. Diese Lösung läfst man mit 1,5—2 g Phenylhydrazin stehen. Bereits nach einigen Stunden setzen sich Krystalle ab, die nach mehrtägigem Stehen sich nicht mehr vermehren. Man saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol und kristallisiert aus Methylalkohol um.

Man erhält so lange, gelbe Prismen, leicht löslich in Benzol, Äther, Essigäther, schwer in Petroläther und Alkohol. Beim Lösen in heifsen, höher siedenden Lösungsmitteln tritt Stickstoffentwicklung ein. Schmelzp. 113—116° unter Zersetzung.

Die ätherische Lösung gibt mit Halogenwasserstoffen gelbe Niederschläge, mit Brom eine rote Fällung.

Dies Verhalten weist darauf hin, dafs wir es mit **Azobenzoltri-p-tolylmethan** zu tun haben.

Analyse: $C_{28}H_{26}N_2 = 390$.

Berechnet: C 86,15 % H 6,67 %.

Angewandte Substanz 0,1984 g.

Gefunden: CO_2 0,6242 g H_2O 0,1235 g

C 85,80 % H 6,86 %

Das erste Einwirkungsprodukt ist jedenfalls die entsprechende Hydrazoverbindung, die sich dann oxydiert. Dieses **Benzolhydrazotritolylmethan** wird erhalten, wenn man zu ätherischer Carbinolchloridlösung vorsichtig Phenylhydrazin zusetzt, solange noch eine Trübung von salzsaurem Phenylhydrazin entsteht. Die filtrierte Lösung hinterläfst beim Eindampfen weifse Kristalle, die sich an der Luft gelb färben; ihre alkoholische Lösung setzt beim Stehen gelbe

Kristalle ab, die mit den als Azobenzoltrytolylmethan beschriebenen identisch sind.

Die Carbinole und Hydroxylamin.

Wie Triphenylcarbinol [1]) wirkt auch Tritolylcarbinol in essigsaurer Lösung leicht auf Hydroxylamin ein. Da jedoch die Konstitution der Triphenylmethylverbindung noch nicht klargestellt worden war, wurden die Versuche vom Triphenylcarbinol ausgehend unternommen und auch weiterhin bei diesen Verbindungen durchgeführt, da sich dieselben als leichter zugänglich erwiesen und angenehmere Eigenschaften besitzen als die entsprechenden Derivate der Tolylreihe.

Läfst man nach der von Baeyer und Villiger gegebenen Vorschrift Triphenylcarbinol mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen Kristallblättchen ab, die in Chloroform gelöst, und aus dieser Lösung mit Methylalkohol gefällt, schöne farblose, rhombische Tafeln bilden.

Die Analyse der bei 182° schmelzenden Substanz gab Zahlen, die mit denen schon von Baeyer und Villiger angegebenen in guter Übereinstimmung stehen:

Angewandte Substanz: 0,1903 g.

Gefunden: CO_2 0,5942 g H_2O 0,1119 g

C 85,17 % H 6,53 %

Angewandte Substanz: 0,2464 g.

Gefunden: N 2,86 %.

Diese Werte führen auf die Formel $C_{38}H_{32}NO_2$, die auch Baeyer und Villiger angegeben haben.

Da die Substanz keinerlei reduzierende Eigenschaften zeigt und die Versuche, eine Acetylverbindung derselben zu erhalten, kein Resultat gaben, lag es nahe den Eintritt von zwei Triphenylmethylresten in das Hydroxylamin anzunehmen. Die durch die Analyse gegebene Abweichung von der dadurch bedingten Formel war verständlich, wenn man in der oben beschriebenen Verbindung ein Molekül Kristallalkohol annahm. Während die Analyse diese Annahme zu unterstützen scheint:

berechnet für $C_{38}H_{31}O + CH_3OH$ C 85,24 % H 6,37 % N 2,55 %,

spricht der Umstand dagegen, dafs die Substanz beim Erhitzen im Ölbade bis auf 140° keinen Gewichtsverlust erleidet.

Es wurde also versucht, die ursprüngliche Substanz ohne Zuhilfenahme von Alkohol zu kristallisieren. Dies gelang bei Anwen-

1) B. 35, 3017.

dung von Benzol. Die nun gemachten Analysen ergaben ihre Konstitution als

Bistriphenylmethylhydroxylamin:

Analysen: $C_{38}H_{31}O = 517$.
Berechnet: C 87,72 % H 6,24 %.
Angewandte Substanz 0,1937 g.
Gefunden: CO_2C 0,6197 g H_2O 0,1098 g
C 87,76 % H 6,30 %

Um nun doch noch die Zusammensetzung des zuerst erhaltenen Produktes klar zu legen, wurde die aus Chloroformlösung mit Athylalkohol gefällte Substanz analysiert. Die gefundenen Zahlen

C 87,42 % H 6,28 %

zeigten für die so erhaltene Verbindung keine Anormalität.

Das Bistriphenylmethylhydroxylamin kristallisiert aus Benzol in farblosen Tafeln, die unter dem Mikroskope als Rhomben mit abgestumpften Ecken erscheinen. Es ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol und Essigäther, schwer in Äther und Petroläther, nahezu unlöslich in kaltem Alkohol. Die Fällbarkeit durch letzteren ist charakteristisch und kann zur Erkennung, sowie Scheidung von unverändertem Carbinol dienen.

In seinem chemischen Verhalten zeigt dieser Körper weder saure noch basische Eigenschaften. Der Umstand, dafs er nicht reduziert, spricht dafür, dafs wir es mit einem α-β-Derivate zu tun haben — ebenso die Erfolglosigkeit des Versuches, ein Acetylderivat zu erhalten; behandelt man nämlich mit Acetylchlorid, so erhält man Triphenylcarbinolchlorid; wendet man dieses Reagens in Pyridinlösung an, bleibt er unverändert. Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert Carbinol, Erwärmen auf dem Wasserbade verändert nicht.

Indefs ist auch das Imidwasserstoffatom nicht nachweisbar, denn eine Nitrosoverbindung konnte nicht erhalten werden.

Der Hydroxylaminrest wird beim Kochen mit Säuren abgespalten. Man erhält daher beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure zuletzt eine stark reduzierende Lösung.

Um diese Substanz in gröfserer Menge darzustellen, eignet sich das angegebene Verfahren. Die von der ersten Kristallisation filtrierte Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, der fallende Niederschlag in Chloroform gelöst und durch Zugabe von Äthylalkohol Carbinol von Hydroxylaminverbindung getrennt.

Die alkoholische Lösung hinterläfst beim Eindampfen in der Hauptsache Triphenylcarbinol und nur in verschwindender Menge eine zweite Hydroxylaminverbindung.

Um die letztere zu isolieren, wird in Äther gelöst und zu dieser Lösung ätherische Oxalsäure zugegeben. Es fällt ein weifser, kristallisierter Niederschlag, der aus dem oxalsauren Salze der Base besteht. Um daraus die letztere in Freiheit zu setzen, wird das Salz mit Wasser übergossen, Äther zugegeben und unter vorsichtigem Zusatz von verdünnter Natronlauge so lange geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Der ätherische Extrakt wird abgehoben, über Natriumsulfat getrocknet; er hinterläfst beim Abdampfen ein Harz, das kristallinisch wird, wenn man es mit Petroläther behandelt.

Die Analyse läfst diese Verbindung als **Monotriphenylmethylhydroxylamin** erscheinen.

Analyse: $C_{19}H_{17}NO = 275$.

Berechnet: C 82,90 % H 6,18 %.

Gefunden I. Angewandte Substanz 0,1989 g

CO_2 0,6026 g H_2O 0,1128 g

C 82,62 % H 6,30 %

II. Angewandte Substanz 0,1898 g

CO_2 0,5789 g H_2O 0,1078 g

C 83,12 % H 6,32 %

III. Angewandte Substanz 0,2312 g

Berechnet: N 5,09 % Gefunden: N 4,98 %

Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Es kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in kurzen, vierseitigen, monoklinen Prismen mit aufgesetzter Pyramide. Schmelzp. 124—135° uncorr.

Um dieses Produkt in gröfseren Mengen zu erhalten, wurde freies Hydroxylamin mit Triphenylcarbinolchlorid in Reaktion gebracht und je nachdem ein Überschufs der einen oder anderen Komponente angewandt war, wurde das einfach oder zweifach substituierte Hydroxylaminderivat erhalten.

Diese Bildungsweise ist von praktischer Bedeutung nur für die Darstellung des monosubstituierten Produktes, da dieses bei der direkten Kondensation nur in geringer Menge zu erhalten ist.

Die komplizierte Darstellung des freien Hydroxylamins kann vermieden werden, wenn man nach folgendem Verfahren arbeitet: Man löst 2,2 g met. Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol auf und gibt

diese Lösung zu 6,5 g salzsaurem Hydroxylamin in 3 ccm Wasser. Man filtriert vom abgeschiedenen Chlornatrium, läfst erkalten, und fügt 3 g Triphenylchlormethan gelöst in Benzol hinzu. Man dampft ein, extrahiert den Rückstand mit Äther und fällt das Monosubstitutionsprodukt aus dieser Lösung mit Oxalsäure. Ausbeute $1^1/_2$—2 g. Im Äther bleibt Triphenylcarbinol gelöst.

Als β-substituiertes Hydroxylamin erweist sich diese Verbindung sowohl durch ihre Reduktionswirkung, wie durch die Acetylierbarkeit.

Die Reduktionswirkung äufsert sich nicht allein nach dem Zersetzen dieser Verbindung mit konzentrierten Säuren, sondern schon an der unveränderten Substanz; löst man dieselbe in Methylalkohol und gibt zu dieser Lösung Fehling'sches Reagens hinzu, so scheidet sich schon in der Kälte Kupferoxydul ab.

Das **Acetylmonotriphenylmethylhydroxylamin** entsteht, wenn man obige Verbindung auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid übergiefst und eindunsten läfst. Das dabei zurückbleibende Öl wird beim Behandeln mit Petroläther kristallinisch. Das bleibende Pulver scheidet sich beim Erkalten der heifsen Petrolätherlösung in farblosen, kurzen, sechsseitigen Säulen ab.

Schmelzp. 98—102° unter Zersetzung.

Analyse: $C_{21}H_{19}NO_2 = 317$.

Berechnet: C 79,49 % H 5,99 %.

Angewandte Substanz 0,2016 g.

Gefunden: CO_2 0,5871 g H_2O 0,1124 g

C 79,42 % H 6,20 %

Es ist zu bemerken, dafs Kochen mit Essigsäureanhydrid Triphenylcarbinol liefert — Behandeln mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung gibt salzsaures Monotriphenylmethylhydroxylamin, Triphenylchlormethan und salzsaures Hydroxylamin.

In der Löslichkeit unterscheidet sich das Acetylderivat vom einfachen Produkt durch die leichtere Löslichkeit in Petroläther — in den Reaktionen dadurch, dafs das Hydroxylamin erst nach dem Kochen mit Säuren nachweisbar ist, und dafs ferner die basischen Eigenschaften der Muttersubstanz verschwunden sind. Ohne vollständige Zersetzung läfst sich die Acetylgruppe nicht abspalten. — Mit Amylnitrit konnte keine Nitrosoverbindung erhalten werden.

Das β-Monotriphenylmethylhydroxylamin ist eine schwache Base. Vorsichtig in Äther mit Salzsäuregas behandelt, erhält man lange Nadeln des salzsauren Salzes. Zur Bildung einer Natriumverbindung erweist es sich als nicht befähigt. Mit Amylnitrit in ätherischer

Lösung entsteht ein in Äther schwer löslicher Niederschlag, der jedenfalls eine Nitrosoverbindung darstellt.

Werden gleiche Teile dieser Verbindung mit Triphenylchlormethan in Benzollösung gekocht, so erhält man nach dem Einengen und Filtrieren dieser Lösung auf Zusatz von Äthylalkohol die charakteristischen Kristallblättchen des zweifach substituierten Hydroxylamins, die nach dem Schmelzpunkt und den Reaktionen mit dieser Verbindung identificiert werden.

Um die Konstitution letzterer Verbindung einwandfrei durch Synthese darzutun, wurde der Versuch gemacht durch Einwirkung des Carbinolchlorids auf die Natriumverbindung des Acetoxins zu einem α-substituierten Derivate zu gelangen — blieb jedoch erfolglos. Man kann sich also zu dieser Feststellung nur auf die Reaktionen berufen und zuletzt noch als mafsgebend hinzuziehen, dafs es in keinem Fall — auch bei obiger Acetylverbindung nicht — gelingen wollte, einen zweiten Triphenylmethylrest in direkte Bindung mit dem Ammoniakstickstoff zu bringen — was genügen dürfte, die Annahme, dafs in dem zweifach substituierten Hydroxylamin ein α-β-Derivat vorliegt, zu rechtfertigen.

Hydroxylaminderivate des Tritolylcarbinols.

Diese Verbindungen entstehen ebenfalls sehr leicht durch direkte Kondensation von Tritolylcarbinol und Hydroxylamin in essigsaurer Lösung — doch ist ihre Isolierung aus dem Reaktionsprodukte um vieles schwieriger, da sie viel leichter löslich sind und infolge dessen bei der Kondensation keine Abscheidung erfolgt.

Nachdem man in der bei Triphenylcarbinol beschriebenen Weise den Versuch angesetzt — läfst man etwa acht Tage stehen, und verdünnt dann mit Wasser. Die entstehende Trübung läfst man absitzen, nimmt das am Boden bleibende Öl mit Äther auf, trocknet den ätherischen Extrakt und dampft ein. Aus dem öligen Rückstande scheiden sich nach mehrtägigem Stehen mit wenig Petroläther lange, farblose Nadeln ab. Diese werden durch Absaugen von dem Öle getrennt, durch Waschen mit wenig Petroläther möglichst vollständig davon befreit, und zuletzt durch Umkristallisieren aus wenig Petroläther gereinigt.

Das Verhalten läfst auf **Bis-tri-p-tolylmethylhydroxylamin** schliefsen. Die Analyse bestätigt dies Verhalten:

$$C_{44}H_{43}ON = 601.$$

Berechnet: C 87,85 % H 7,15 %.

Gefunden: Angewandte Substanz 0,2008 g
CO_2 0,6449 g H_2O 0,1354 g
C 87,58 % H 7,49 %

Schmelzp. 155° uncorr.

Diese Verbindung ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol. Im Verhalten ist diese Verbindung das Analogon der Triphenylverbindung, nur leichter wie diese in Carbinol und Hydroxylamin spaltbar, ist nicht acetylierbar, reduziert erst nach dem Kochen mit Säuren. Sie entsteht auch durch Einwirkung von Tritolylcarbinolchlorid auf das Monosubstitutionsprodukt, was zur praktischen Darstellung benützt werden kann.

Das **α-Tritolylmethylhydroxylamin** wird am besten folgendermafsen dargestellt:

2,2 g met. Natrium werden in 30 ccm Methylalkohol gelöst. Diese Lösung gibt man zu 6,5 g salzsaurem Hydroxylamin in 50 ccm Methylalkohol und filtriert von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab. Man engt im Vakuum ein und fügt zu dem Rückstand in der Kälte 3 g Chlorid gelöst in Benzol allmählich zu. Es scheidet sich salzsaures Hydroxylamin ab. Man läfst eine Zeit lang stehen, dampft dann das Benzol ab, nimmt mit Äther auf und isoliert die Verbindung mit Hilfe ihres Oxalates in gleicher Weise, wie dies für die Triphenylverbindung beschrieben ist.

Analyse: $C_{22}H_{23}NO = 317$.
Berechnet: C 83,28 % H 7,26 %.
Gefunden: Angewandte Substanz 0,1869 g.
CO_2 0,5709 g H_2O 0,1245 g
C 83,31 % H 7,40 %

Diese Verbindung ist in Benzol- etc. Äther leicht löslich, schwerer in Petroläther, kristallisiert aus letzterer Lösung in farblosen, monoklinen Prismen.

Schmelzp. 103—105° uncorr.

Reduziert Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte, bildet ein salzsaures Salz und gibt mit Amylnitrit in Äther einen kristallisierten Niederschlag, leicht spaltbar unter Rückbildung des Carbinols bei Einwirkung von Säuren.

Mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade behandelt, geht dieser Körper in das **Acetyltri-p-tolylmethylhydroxylamin** über. Dieses kristallisiert aus Benzol in farblosen Kristallen, die kurze vierseitige Säulen darstellen. Schmelzp. 157° uncorr.

Es reduziert Fehling'sche Lösung erst nach dem Erwärmen

mit konz. Säuren, hat keine basischen Eigenschaften mehr und wird von Anylnitrit nicht verändert.

Nitrierungsprodukte von Tritolylcarbinol.

Wider Erwarten konnten durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Carbinol kristallisierende nitrierte Carbinole erhalten werden.

Trägt man Carbinol in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich darin mit roter Farbe auf. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Eiswasser scheiden sich gelbliche Flocken ab, die beim Behandeln mit Äther bis auf einen geringen, schwer löslichen Rückstand in Lösung gehen. Diese Lösung wird mit Alkali gewaschen, getrocknet, und der Rückstand mehrmals mit Benzol und Petroläther gewaschen und dann sich selbst überlassen, bis er Kristalle absetzt. Diese stellen das dreifach nitrierte Produkt dar, während der in Äther schwer lösliche Teil das sechsfach nitrierte Carbinol enthält. Letzteres entsteht ausschliesslich, wenn man das Carbinol ohne weitere Vorsichtsmafsregel in rauchende Salpetersäure einträgt und die Lösung 12 Stunden stehen läfst.

Das **Trinitro-tri-p-tolylcarbinol** wird am besten erhalten, wenn man zu einer Lösung von 9 g Carbinol in konz. Schwefelsäure 10 ccm 68 proc. NO_3H langsam unter gutem Umrühren einträgt. Die Reaktion verläuft quantitativ, das entstehende Produkt läfst sich direkt aus Benzol kristallisieren. Es bildet schwach gelb gefärbte, tetragonale Prismen, die bei 162° schmelzen, bei höherem Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffen.

Analyse: $C_{22}H_{19}N_3O_7 = 437$.
Berechnet: C 60,41 % H 4,34 %.
Gefunden: I. Angewandte Substanz 0,2070 g
CO_2 0,4584 g H_2O 0,0815 g
C 60,39 % H 4,37 %
II. Angewandte Substanz 0,2243 g
Berechnet: N 9,61 % Gefunden: N 9,68 %

Dieses Carbinol ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol, Essigäther, Äther, schwer in Petroläther und in kaltem Eisessig.

Von konz. Schwefelsäure wird es schwer mit gelber, schwach rotstichiger Farbe aufgenommen. Konzentrierte NO_3H löst leicht mit orangeroter Farbe. Die Lösung in Eisessig ist gelb.

Die eingetretenen Nitrogruppen beeinflussen die chemische Aktivität des Hydroxyls in ganz auffälligem Mafse. Das Chlorid kann

durch Einwirkung von Salzsäure auf das Carbinol nicht erhalten werden, mit Natriumbisulfit konnte selbst nach achtwöchentlichem Stehen keine Reaktion konstatiert werden: alle abnormen Eigenschaften des Carbinols sind in seinen nitrierten Abkömmlingen verschwunden.

Hexanitrotritolylcarbinol entsteht aus dem Carbinol oder seiner dreifach nitrierten Verbindung, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure 12 Stunden stehen läfst. Die aus dieser Lösung gefällten, abfiltrierten und getrockneten Flocken werden durch mehrmaliges Waschen mit Äther von etwa anhaftender Tri-Nitroverbindung befreit in Aceton gelöst. Zu dieser Lösung gibt man Eisessig zu, kocht dann das Aceton weg und erhält so das Nitrierungsprodukt beim Erkalten in gelblichen, vierseitigen, monoklinen Prismen. Dieselben schmelzen bei 253° und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Verpuffung.

Analyse: $C_{22}H_{16}O_{13}N_6 = 572$.

Angewandte Substanz: 0,1974 g.

Berechnet: N 14,68 %.

Gefunden: N 14,83 %.

Gegen konz. Schwefelsäure etc. verhält sich dieses Nitroprodukt ganz wie das vorhin besprochene.

Es ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Essigäther schwer löslich, etwas leichter in Eisessig, ziemlich leicht löslich in Aceton.

Die Konstitution dieser beiden Nitroprodukte betreffend, kann man annehmen, dafs die Mitwirkung an den beiden zur Methylgruppe in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatomen stattfindet — genau wie bei dem Ditolylmethan.

Läfst man die Nitrierungsprodukte mit Eisessig und Staniol stehen, so erhält man farblose Amindoppelsalze, aus denen sich kristallisierte, farblose Salze bildende Amine erhalten lassen.

Die **Nitrierung von Tritolylmethan** liefert ganz entsprechende Resultate. Hier ist jedoch wegen der Unlöslichkeit des Methans in konz. Schwefelsäure die für das Trinitroprodukt des Carbinols gegebene Darstellungsmethode nicht anwendbar. Man erhält in diesem Falle neben unverändertem Methan, das **Hexanitrotritolylmetan.** Zur Darstellung desselben wird Methan 12 Stunden lang der Einwirkung rauchender Salpetersäure überlassen. Das entstehende Produkt ist schwer löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, beträchtlich löslich in kaltem

Aceton. Aus letzterem kristallisiert es in gelben, monoklinen Prismen, die unter dem Mikroskope als Rhomben erscheinen.

Schmelp. 280—283°; bei höherem Erhitzen verpufft es sehr heftig.

Analyse: $C_{22}H_{16}O_{12}N_6 = 556$.

I. Angewandte Substanz 0,1765 g.

Berechnet: N 15,10 %.

Gefunden: N 15,26 %.

Berechnet: C 47,48 % H 2,86 %.

II. Angewandte Substanz 0,1925 g.

CO_2 0,3407 g N_2O 0,0419 g.

Gefunden: C 48,25 % H 2,59 %.